

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013883020 **Image available**

WPI Acc No: 2001-367233/200138

XRAM Acc No: C01-131036

XRPX Acc No: N01-320878

Production of peroxodisulfuric acid and peroxodisulfates, used e.g. as etchant in electronics industry and in polymerization of acrylonitrile, uses anode with doped diamond coating in electrochemical oxidation of sulfuric acid

Patent Assignee: CSEM CENT SUISSE ELECTRONIQUE & MICROTEC (CSEM-N);
FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN (FRAU)

Inventor: COMNINELLIS C; FRYDA M; HAENNI W; MICHAUD P A; PERRET A; MICHAUD P

Number of Countries: 021 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200125508	A1	20010412	WO 2000EP9712	A	20001004	200138 B
DE 19948184	A1	20010503	DE 1048184	A	19991006	200138
DE 19948184	C2	20010809	DE 1048184	A	19991006	200145
JP 2003511555	W	20030325	WO 2000EP9712	A	20001004	200330
			JP 2001528231	A	20001004	
EP 1409767	A1	20040421	EP 2000969410	A	20001004	200427
			WO 2000EP9712	A	20001004	

Priority Applications (No Type Date): DE 1048184 A 19991006

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 200125508	A1	G	34	C25B-001/28	
--------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

DE 19948184	A1			C25B-001/28	
-------------	----	--	--	-------------	--

DE 19948184	C2			C25B-001/28	
-------------	----	--	--	-------------	--

JP 2003511555	W	30		C25B-001/30	Based on patent WO 200125508
---------------	---	----	--	-------------	------------------------------

EP 1409767	A1	G		C25B-001/28	Based on patent WO 200125508
------------	----	---	--	-------------	------------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LU MC NL PT SE

Abstract (Basic): WO 200125508 A1

NOVELTY - In the electrochemical production of peroxodisulfuric acid (H₂S₂O₈) and peroxodisulfates by electrochemical oxidation of sulfuric acid, an electrode with a doped diamond layer is used as anode.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(a) the use of an electrode with a doped diamond layer in the electrochemical production of H₂S₂O₈ and peroxodisulfates;

(b) optionally divided cells for the electrochemical production of H₂S₂O₈ and peroxodisulfates, with a housing, the specified electrode and a counterelectrode.

USE - H₂S₂O₈ is used mainly in etching processes in the electronics industry and in the production of certain plastics, e.g. in polymerization of acrylonitrile. It is also used for treating waste liquor, oxidizing dyes and bleaching fibers and is a valuable intermediate for the electrochemical production of hydrogen peroxide.

ADVANTAGE - The efficiency of this process depends mainly on the electrode material, which must be resistant to corrosion and anodic dissolution and also have a high oxygen over-potential. The existing large-scale process uses large flat platinum electrodes at high sulfuric acid concentrations and high current density but they gradually dissolve, giving the need for costly cyclical removal of corrosion products. It also requires special, costly equipment. However, it is desirable to produce H₂S₂O₈ on site, as required, as its extreme reactivity makes storage difficult. Diamond coatings normally have inadequate adhesion to metal substrates and relatively low oxygen over-potential. Electrodes with a doped diamond coating avoid these drawbacks. The present process gives acceptable yields, even at low

sulfuric acid concentrations, and is suitable for large-scale operation.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows the charge (Ah/dm³) (abscissa) and H₂SO₄ concentration (mole/l) (ordinate) for 4 series of tests at 25 degreesC, using sulfuric acid concentrations of (a) 1.0, (b, c) 7.5 mole/l and current densities of (a, b) 30, (c) 200 mA/cm²; and (d) the theoretical sulfuric acid concentration at 100% efficiency.
pp; 34 DwgNo 5/5

Title Terms: PRODUCE; ACID; ETCH; ELECTRONIC; INDUSTRIAL; POLYMERISE;
ACRYLONITRILE; ANODE; DOPE; DIAMOND; COATING; ELECTROCHEMICAL; OXIDATION;
SULPHURIC; ACID

Derwent Class: A60; D15; E36; F06; J03; L03; X25

International Patent Class (Main): C25B-001/28; C25B-001/30

International Patent Class (Additional): C01B-015/08; C25B-011/02;

C25B-011/04; C25B-011/06

File Segment: CPI; EPI



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 48 184 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 25 B 1/28
C 25 B 11/04
C 25 B 11/02

②1 Aktenzeichen: 199 48 184.9
②2 Anmeldetag: 6. 10. 1999
④3 Offenlegungstag: 3. 5. 2001

DE 199 48 184 A 1

⑦1 Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE;
CSEM Centre Suisse d'Electronique et de
Microtechnique S.A., Neuchatel, CH

⑦4 Vertreter:
Einsel, M., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 38102
Braunschweig

⑦2 Erfinder:
Comninellis, Christos, Prof. Dr., Lausanne, CH;
Michaud, Pierre A., Lausanne, CH; Hänni, Werner,
Dr., Neuchâtel, CH; Perret, André, Dr., Neuchâtel,
CH; Fryda, Matthias, Dr., 38108 Braunschweig, DE

⑤5 Entgegenhaltungen:
EP 07 30 043 A1
EP 07 14 997 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Elektrochemische Herstellung von Peroxo-dischwefelsäure unter Einsatz von diamantbeschichteten Elektroden

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Peroxo-dischwefelsäure und Peroxo-disulfaten, wobei als Anode eine vorzugsweise nicht vollständig vorpolarisierte Elektrode verwendet wird, die mit einer dotierten Diamantschicht versehen worden ist.

DE 199 48 184 A 1

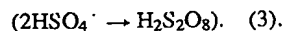
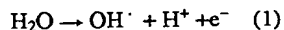
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die elektrochemische Herstellung von Peroxo-dischwefelsäure unter Einsatz von diamantbeschichteten Elektroden.

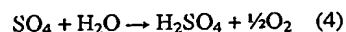
Mit einem Normalpotential (E_0) von 2,01 V zählt Peroxo-dischwefelsäure ($H_2S_2O_8$) zu den stärksten bekannten Oxidationsmitteln, die auf den unterschiedlichsten Gebieten zum Einsatz kommt. Zu den wichtigsten Anwendungsgebieten der Peroxo-dischwefelsäure gehören Ätzprozesse in der Elektronikindustrie und die Herstellung bestimmter Kunststoffe wie zum Beispiel der Einsatz bei der Polymerisation von Acrylnitril.

Weitere Anwendung findet Peroxo-dischwefelsäure in der Abwasserbehandlung, Oxidation von Farbstoffen und dem Bleichen von Fasern. Daneben ist die Peroxo-dischwefelsäure ein wichtiges Zwischenprodukt für die elektrochemische Herstellung von Wasserstoffperoxid.

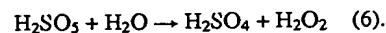
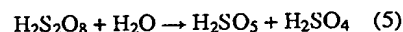
Der Mechanismus der Bildung von Peroxo-dischwefelsäure durch anodische Oxidation von Schwefelsäure ist komplex. Es wird angenommen, dass er die Bildung von Hydroxylradikalen beinhaltet. Gemäß diesem Mechanismus wird zunächst Wasser an der Anode unter Ausbildung von adsorbierten Hydroxylradikalen entladen (1). Diese Hydroxylradikale, die an der Diamantoberfläche adsorbiert vorliegen, reagieren mit den in dem Elektrolyten enthaltenen Hydrogensulfationen (2), die in einem anschließenden Dimerisierungsschritt die eigentliche Peroxo-dischwefelsäure ausbilden (3).



Hierbei sind hohe Konzentrationen an Schwefelsäure und hohe Stromdichten erforderlich, weil bei verdünnten Lösungen und kleinen Stromdichten infolge der geringen Konzentration entladener Sulfationen letztere nicht miteinander (3), sondern mit dem Wasser unter Bildung von Sauerstoff reagieren:



Als Nebenprodukte können zudem Sauerstoff durch Zersetzung von Wasser, Ozon, Peroxomonoschwefelsäure und Wasserstoffperoxid entsprechend der folgenden Gleichungen gebildet werden:



Die Effektivität der elektrochemischen Peroxo-dischwefelsäureherstellung hängt wesentlich von dem verwendeten Elektrodenmaterial ab, an das aufgrund der vorherrschenden oxidativen und korrosiven Rahmenbedingungen hohe Anforderungen gestellt werden.

So muss das Elektrodenmaterial korrosionsbeständig und stabil gegen anodische Auflösung sein.

Zudem erfolgt die Peroxo-dischwefelsäurebildung in einem Potentialbereich, in dem bereits Wasser unter Sauerstoffherzeugung zersetzt wird. Um die konkurrierende Sauerstoffherzeugung zu unterdrücken, muss das Elektrodenmaterial daher für diese Reaktion eine hohe Überspannung aufweisen.

Derzeit werden für die großtechnische elektrochemische

Peroxo-dischwefelsäureherzeugung ebene großflächige Platinelektroden bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen und hohen Stromdichten eingesetzt. Diese Platinanoden werden jedoch im Verlauf der Reaktion allmählich aufgelöst, so dass die entstandenen Korrosionsprodukte aufwendig zyklisch entfernt werden müssen.

Zur Erzielung einer zufriedenstellenden Ausbeute muss zudem eine hochkonzentrierte Schwefelsäurelösung mit 7,5 Mol als Elektrolyt eingesetzt werden. Derart hochkonzentrierte Schwefelsäurelösungen können jedoch aufgrund der oxidativen und korrosiven Eigenschaften nunmehr in speziellen Vorrichtungen gehandhabt werden und erfordern daher einen hohen apparativen Aufwand.

Aufgrund des notwendigen apparativen Aufwandes wird Peroxodischwefelsäure in eigens dafür ausgerichteten Betrieben hergestellt und muss von dort bezogen werden. Es wäre jedoch wünschenswert, Peroxodischwefelsäure direkt vor Ort, dass heißt am Einsatzort, je nach Bedarf herstellen zu können, da Peroxo-dischwefelsäure aufgrund ihrer äußerst reaktiven Eigenschaften schlecht zu lagern ist und zudem freie Peroxodischwefelsäure in wässriger Lösung rascher Hydrolyse unterliegt.

In jüngster Zeit rückten aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität diamantbeschichtete Elektroden für die Anwendung in elektrochemischen Prozessen zunehmend in den Blickpunkt des Interesses.

Derartige Elektroden, bei denen eine bor- oder stickstoffdotierte Diamantschicht auf ein geeignetes Trägermaterial aufgebracht ist, lassen sich prinzipiell mittels der bekannten CVD (Chemical Vapour Deposition)-Technik erhalten.

Beispielsweise wird in der EP 0 714 997 die Verwendung einer Elektrode aus einem metallhaltigen Substrat, insbesondere Titan, auf das eine bordotierte Diamantschicht aufgebracht worden ist, für die Oxidation von verbrauchten photographischen Bädern und in der Elektronik oder Optoelektronik beschrieben.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Haftfestigkeit von Diamantschichten auf metallhaltigen Trägermaterialien wie Titan nur ungenügend ist.

Zur Verbesserung der Haftfähigkeit wird daher in der EP 0 730 043 eine Zwischenschicht zwischen dem Trägermaterial und der Diamantschicht vorgesehen, die aus den Zersetzungsprodukten eines Metallocens, vorzugsweise Biscyclopentadienyltitandichlorid, besteht.

hen, die aus den Zersetzungsprodukten eines Metallocens, vorzugsweise Biscyclopentadienyltitandichlorid, besteht.

Die Herstellung von diamantbeschichteten Elektroden mit Silicium als Trägermaterial für kleine Fläche von maximal 1 cm^2 ist zum Beispiel in G. M. Swain "Adv. Mater. 6 (1994) Seite 388 beschrieben.

In einer Reihe von Arbeiten wird zudem von einem sehr großen Potentialbereich für Diamantelektroden berichtet, in dem keine Wasserzersetzung und damit Sauerstoffherzeugung auftritt (H. B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A. B. Anderson, J. C. Angus: J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L133; F. Beck, H. Krohn, W. Kaiser, M. Fryda, C. P. Klages, L. Schäfer: Electrochimica Acta 44 (1998) 525).

Jedoch tritt auch dort in den für die elektrochemische Peroxodischwefelsäureherstellung interessanten Potentialbereichen eine deutliche Sauerstoffentwicklung auf, so daß nicht von einer prinzipiellen Eignung dieser Elektroden für eine Peroxo-dischwefelsäureherstellung -speziell auch bei niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen- in großen, wirtschaftlich sinnvollen Ausbeuten ausgegangen werden konnte.

Es wird auch berichtet, dass mit Diamantmikroelektroden mit Silicium als Träger Ozon erhalten werden kann (A. Perret, W. Haenni, P. Niedermann, N. Skinner, Ch. Comninellis,

D. Gandini: Electrochemical Society Proceedings Volume 97-32 (1997) 275).

Die vorstehend beschriebenen diamantbeschichteten Elektroden weisen generell den Nachteil auf, dass entweder die Diamantschicht nur auf kleinen Flächen abgeschieden werden kann (G. M. Swain a. a. O.) oder wie in der EP 0 730 043 beschrieben, elektrochemisch stabile Elektroden mit ausreichend festhaftender Diamantschicht nur unter Verwendung einer speziell aufgetragenen Zwischenschicht erhalten werden können.

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Peroxo-dichwefelsäure und Peroxodisulfaten zur Verfügung zu stellen, mit dem Peroxo-dichwefelsäure beziehungsweise das Peroxodisulfat in großtechnischem Maßstab auch bei niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen in wirtschaftlich sinnvollen Ausbeuten erhalten werden kann.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, gemäß dem Peroxo-dichwefelsäure und Peroxodisulfate elektrochemisch unter Verwendung von mit dotiertem Diamant beschichteten Elektroden erzeugt wird.

Überraschenderweise wurde erfindungsgemäß gefunden, dass entgegen den Erwartungen mit dotiertem Diamant beschichtete Elektroden ausgezeichnet zur elektrochemischen Herstellung von Peroxo-dichwefelsäure beziehungsweise Peroxodisulfaten geeignet sind.

Nachstehend wird der Begriff "Peroxo-dichwefelsäure" zusammenfassend für die hergestellten Verbindungen Peroxo-dichwefelsäure und Peroxodisulfate verwendet.

Insbesondere können bei Verwendung derartiger Elektroden auch bei niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen noch ausreichend hohe Ausbeuten an Peroxodichwefelsäure erhalten werden. Diese Erkenntnis ist vollkommen gegenläufig zur herrschenden Auffassung, wonach eine hohe Sulfationenkonzentration zur Erzielung hoher Ausbeuten und Vermeidung von Nebenreaktionen wesentlich ist.

Nachstehend werden die mit dotiertem Diamant beschichteten Elektroden abkürzend auch als "dotierte Diamantelektroden" bezeichnet.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die Figuren im Detail erläutert. Es zeigen

Fig. 1 schematisch den Aufbau einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform einer dotierten Diamantelektrode,

Fig. 2 ein Diagramm, in dem die Abhängigkeit der Effektivität der erfindungsgemäß eingesetzten dotierten Diamantelektroden von der Schwefelsäurekonzentration und der Stromdichte dargestellt ist,

Fig. 3 ein Cyclovoltogramm einer erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Elektrode, die keiner vollständigen oxidativen Vorbehandlung unterzogen worden ist,

Fig. 4 schematisch die gemäß dem Beispiel verwendete elektrolytische Zelle, und

Fig. 5 ein weiteres Diagramm mit der $H_2S_2O_8$ -Konzentration in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Bei Verwendung von dotierten Diamantelektroden werden bereits bei so niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen von lediglich 0,1 Mol zufriedenstellende Ausbeuten erzielt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird die Konzentration der Schwefelsäurelösung bevorzugt in einem Bereich von 0,1 Mol, insbesondere 1 Mol, bis 7,5 Mol eingestellt. Ist die Konzentration geringer als 0,1 Mol, werden die Ausbeuten unwirtschaftlich. Zwar eignen sich die erfindungsgemäß verwendeten dotierten Diamantelektroden aufgrund ihrer hohen Stabilität und elektrochemischen Eigenschaften prinzipiell für den Einsatz in hochkonzentrierten Schwefelsäurelösungen, jedoch lässt sich eine Schwefelsäurelösung mit mehr als 7,5 Mol technisch nur noch schwer Hand haben.

Eine für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Stromdichte liegt in einem Bereich von 10 mA/cm² bis 5000 mA/cm², insbesondere 100 mA/cm² bis 1000 mA/cm², vorzugsweise 100 mA/cm² bis 400 mA/cm².

Generell ist festzustellen, dass die Effektivität mit zunehmender Konzentration der Schwefelsäurelösung und steigender Stromdichte steigt. Die Abhängigkeit der Effektivität von der Schwefelsäurekonzentration und der Stromdichte ist in Fig. 2 dargestellt. So wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Einsatz von dotierten Diamantelektroden mit einer H_2SO_4 -Konzentration von 1 Mol und einer Stromdichte von lediglich 30 mA/cm² eine Effektivität von 47% erzielt, die bei Erhöhung der Konzentration auf 7,5 Mol und der Stromdichte auf 200 mA/cm² auf bis zu 75% gesteigert werden kann.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können die eingesetzten Diamantelektroden beliebig ausgebildet sein. Es können Platten-, Streckmetall-, Gitter- oder Netzelektroden Anwendung finden. Für großtechnische Anlagen besonders geeignet ist eine sogenannte Streckmetallform. Dadurch kommen vorteilhafte Eigenschaften zur Geltung, wie guter Elektrolytaustausch, kostensparende Verwendung teurer Grundmetalle sowie eine weitgehend homogene Stromabgabe durch homogen verteilte bevorzugte Stellen für die Anodenreaktion wie Spitzen und Kanten. Darüber hinaus lässt sich diese Form besonders zuverlässig beschichten. Diese Elektrodenform ist besonders auch für Elektrolytlösungen mit geringer H_2SO_4 -Konzentration geeignet.

Als Plattenelektroden können gesinterte Plattenelektroden eingesetzt werden, die porös oder dicht sein können.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform können auch sogenannte dreidimensionale Elektroden wie Kugelelektroden eingesetzt werden. Kugelelektroden können aus einer Vielzahl von beschichteten kugelförmigen Elektroden gebildet sein, die in der Art eines Wirbelbettes von dem Elektrolyten durchströmt werden.

Auch der Zelltyp unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Es können monopolare oder bipolare Zellen mit oder ohne Abtrennung beziehungsweise Unterteilung der Elektrodenräume durch zum Beispiel ionenselektive Membranen verwendet werden.

Eine Abtrennung der Elektrodenräume durch zum Beispiel ionenselektive Membranen ist jedoch zur Verhinderung einer kathodischen Reaktion der gebildeten Peroxo-dichwefelsäure empfehlenswert. Durch die Maßnahme lassen sich die Ausbeuten noch weiter verbessern.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet sind dotierte Diamantelektroden wie sie in der früheren nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit amtlichen Aktenzeichen 198 42 396.9 der Anmelderin beschrieben sind, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Mit den dort beschriebenen Maßnahmen für das bekannte Gasphasenabscheidungsverfahren (CVD) können genügend große, auch komplex geformte Elektrodenrägmaterialien (nachstehend "Grundkörper" bezeichnet) mit durchgehenden, gut haftbaren Diamantschichten beschichtet werden.

So ist mit diesem Verfahren die homogene Beschichtung von ausreichend großen Flächen bis zu einigen 1000 cm² Größe möglich.

Es hat sich gezeigt, dass mit dem dort beschriebenen Verfahren elektrisch leitende Diamantschichten mit einem spezifischen Widerstand in einer Größenordnung zwischen 0,005 bis 10 Ω cm direkt auf einem metallischen, graphitischen oder keramischen Grundkörper elektrochemisch stabil abgeschieden werden können.

Beispiele für geeignete metallische Grundkörper sind Niob, Tantal, Titan und Zirkon, wobei Tantal besonders be-

vorzugt ist. Beispiele für geeignete keramische Grundkörper sind Silicium, Siliciumkarbide wie siliciumfiltriertes SiSiC oder SiC, und Siliciumnitrid, die eine ausreichende Leitfähigkeit aufweisen.

Vorzugsweise wird für den Grundkörper ein sich selbst passivierendes Material, insbesondere ein sich selbst passivierendes Metall, verwendet, wodurch eine Beeinträchtigung oder Beschädigung der Elektrode bzw. des Grundkörpers aufgrund von Elektrolytlösung, die durch bei der Gasphasenabscheidung möglicherweise entstehende Poren oder Risse in der abgeschiedenen Schicht in das Elektrodeninnere eindringen könnte. Beispiele für sich selbst passivierende Metalle sind die vorstehend genannten Elemente Titan, Niob, Tantal oder Zirkon sowie Legierungen aus diesen Materialien oder auch anderen selbst passivierenden Metallen. Aus Kostengründen ist jedoch Titan die erste Wahl.

Erfindungsgemäß bevorzugt kann die Diamantschicht mit Bor, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel dotiert sein, wobei Bor und Stickstoff besonders bevorzugt sind. Der Gehalt an Bor kann dabei zwischen 0,05 ppm beziehungsweise 10 ppm und 10000 ppm, bevorzugt zwischen 0,05 ppm und 100 ppm, der an Stickstoff zwischen 5 ppm und 100 ppm liegen.

Die in der oben genannten deutschen Patentanmeldung mit Aktenzeichen 198 42 396.9 beschriebenen Diamantelektroden zeichnen sich durch eine besonders hohe Haftung der Diamantschicht auf dem Grundkörper aus. Es wird angenommen, dass die ausgezeichnete Haftung durch die prozessgesteuerte Bildung einer Metallkarbidschicht am sogenannten Interface, dem Übergangsbereich zwischen dem Grundkörper und der Schicht aus Diamant, bewirkt wird, wodurch sich eine deutlich verbesserte mechanische Stabilität ergibt.

Erfindungsgemäß wurde zudem festgestellt, dass eine Haftverbesserung auch durch eine Carbonitridschicht am Interface verbessert werden kann, wobei hierbei besonders gute Ergebnisse bei keramischen Grundkörpern beobachtet werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform, wie sie in Fig. 1 gezeigt ist, kann die Elektrode als Verbundmaterialielektrode ausgebildet sein, wobei der Kern 1 der Elektrode z. B. aus einer Kupfer- oder Aluminiumseele gebildet ist, die sich durch besonders hohe Leitfähigkeit und relativ geringe Kosten auszeichnet. Dieser Kern 1 ist mit einer dichten Hülle 2 aus einem vorzugsweise sich selbst passivierenden Metall, insbesondere Titan, überzogen. Auf dieser Hülle 2 ist dann die elektrisch leitfähige dotierte Diamantschicht 3 abgeschieden.

Der Kern 1 und die Hülle 2 bilden zusammen den Grundkörper 1, 2, auf dem die elektrisch leitfähige Diamantschicht 3 abgeschieden ist.

Zwischen der Diamantschicht 2 und dem Oberflächenbereich der Hülle 2, dem Interfacebereich, befindet sich eine karburierte Metallschicht 4, die bei dem vorstehend genannten Beispiel aus Titankarbid besteht.

Nachstehend wird prinzipiell ein Gasphasenabscheidungsverfahren am Beispiel der sogenannten Hot Filament-CVD-Technik zur Herstellung dieser bevorzugt angewendeten Elektroden beschrieben.

Für die Gasphasenabscheidung einer Diamantschicht auf dem Grundkörper wird allgemein ein Gasgemisch eingesetzt, das eine Kohlenstoffquelle, Wasserstoff und eine Quelle für das Dotierungsmittel enthält, die gemäß dem hier geschilderten Beispiel eine Borquelle ist.

Eine bevorzugte Kohlenstoffquelle ist Methan und eine bevorzugte Borquelle Trimethylborat, wobei diese Verbindungen vorzugsweise im Verhältnis von 1 : 1 eingesetzt werden. Es kann auch Trimethylbor in einer Menge von

0,05 ppm bis 100 ppm eingesetzt werden.

Über den Boranteil in der Gasphase kann der Borgehalt der Diamantschicht eingestellt werden.

Für die vorliegende Erfindung beziehen sich die Angaben über den Mengenanteil der einzelnen Komponenten in der Gasphase auf das Volumen.

In der bevorzugten Ausführungsform besteht die Gasphase aus 95% bis 99,9%, insbesondere aus 99%, Wasserstoff (H_2) und 0,1% bis 5%, insbesondere aus 0,5% bis 1%, Methan (CH_4) sowie aus Trimethylborat mit einem Anteil von etwa 1 ppm bis 1%, wobei das Verhältnis Trimethylborat: Methan 1 : 1 nicht überschreitet.

Der Anteil an Kohlenstoffquelle kann je nach Art der verwendeten Kohlenstoffquelle geringer oder höher gewählt werden. Für Methan hat sich ein Anteil von etwa 0,5% bis 2% in der Gasphase als besonders vorteilhaft erwiesen. Ist der Anteil geringer, wird die Wachstumsrate unwirtschaftlich, ist der Anteil zu hoch, leidet die Qualität der erhaltenen Schicht.

Zu berücksichtigen ist, dass das als Borquelle verwendete Trimethylborat oder Trimethylbor gleichzeitig eine weitere Kohlenstoffquelle darstellt.

Der Prozessdruck wird auf 5 bis 50 hPa eingestellt, kann jedoch bei Bedarf auch bis zu 300 hPa betragen.

Die Temperatur der verwendeten Heiz- oder Glühdrähte (auch als "Filamente" bezeichnet) beträgt in der Regel 2000°C bis 2400°C, wobei sie insbesondere für Elektroden mit keramischen Grundkörper auch bis zu 2800°C sein kann. Dadurch wird eine hohe Aktivierung der Gasphase für den Beschichtungsprozess erzielt. Substratseitig wird jedoch dafür gesorgt, dass je nach Material Temperaturen von 600°C bis 950°C nicht überschritten werden.

Die Einstellung der Substrattemperatur kann durch Anpassung der Filamentdurchmesser, der Filamentabstände und/oder des Filament-Substrat-Abstandes erfolgen. Auch externes Heizen oder Kühlen kann eingesetzt werden.

Der Gehalt an Bor in der Diamantschicht beträgt vorzugsweise zwischen 10 ppm und 10000 ppm, er kann also bis zu 1% betragen, wobei der Boranteil in der Diamantschicht in der Regel deutlich unter 1% liegt.

Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich dotierte Diamantschichten mit einer Dicke zwischen 0,5 µm und 50 µm erhalten. Ist der Grundkörper nicht keramisch sind etwas dickere Schichten bevorzugt, zum Beispiel mit einer Dicke von vorzugsweise 2 µm bis 50 µm, wobei jedoch auch geringere Dicken möglich sind.

Die Karburierung an der Grenzschicht (Interface) zwischen Grundkörper 1, 2 und darauf abgeschiedener Diamantschicht 3 kann beispielsweise vorab vor der eigentlichen Abscheidung der Diamantschicht oder alternativ integriert in das Gasphasenabscheidungsverfahren erfolgen.

Bei der ersten Alternative erfolgt die oberflächliche Karburierung der Grundkörpermetalle, indem sie in diskreten Schritten auf die Prozesstemperatur in Gegenwart von Kohlenwasserstoff und Wasserstoff aufgeheizt werden.

Bei der Beschichtung der Grundkörpermetalle ohne vorherige separate Karburierung gemäß der zweiten Alternative entsteht aufgrund der Anwesenheit von Methan und gegebenenfalls Trimethylborat in der Gasphase aufgrund chemischer Reaktionen ebenfalls Metallkarbid im Interfacebereich, bis durch die gleichzeitig erfolgende Abscheidung von Diamant und dadurch bewirkten Isolierung der vorhandenen Metalloberfläche gegenüber dem Methan und dem Trimethylborat die Metallkarbidbildung beendet wird.

Für die Karburierung ist auch eine Mischform aus beiden Alternativen möglich. Jedoch ist die separate Karburierung besonders bevorzugt, da sie eine gezieltere Steuerung des Prozesses erlaubt.

Soll als Zwischenschicht eine Nitridschicht gebildet werden, wird als Reaktivgas zunächst eine Stickstoffquelle, vorzugsweise Stickstoff als solcher, zugesetzt, der mit der Grundkörperoberfläche, für diesen Fall vorzugsweise ein keramischer Grundkörper, unter Nitridausbildung reagiert.

Für die Gasphasenabscheidung wird der Grundkörper, bestehend aus dem Kern 1 mit der Kupfer- oder Aluminiumseele und der Hülle 2 aus dem vorzugsweise passivierenden Metall oberflächlich, beispielsweise durch Sand- oder Kugelstrahlen, aufgeraut. Die Aufrauung dient der Unterstützung der Haftung. Anschließend erfolgt eine Vorbekeimung in einer Suspension von Nanodiamant- und 0,25 µm Diamantpulver in Ethanol.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden dotierte Diamantelektroden eingesetzt, die vor der Erstinbetriebnahme keiner vollständigen oxidativen Vorbehandlung unterzogen worden sind.

Im Sinne der Erfindung bedeutet der Ausdruck "vollständige Oxidation", dass die Oberfläche der Elektrode, die im unbehandelten Zustand hydriert ist, bis zur höchst möglichen Oxidationsstufe oxidiert wird, wobei angenommen wird, dass sich hierbei Carbonylgruppen ausbilden.

Diamantelektroden, die einer solchen anodischen Vorbehandlung beziehungsweise Polarisation unterzogen worden sind, werden allgemein für besonders stabil gehalten und sollen sich über sehr lange Zeit elektrochemisch unverändert verhalten. Theoretische Überlegungen hierzu finden sich in H. B. Martin A. Arguitia, U. Landau, A. B. Anderson, J. C. Angus, in: J. Electrochem. S. o. k. 143 (1996) L. 133.

Experimentelle Untersuchungen ergaben jedoch, dass durch Vorpolarisation zwar der erwünschte stabilisierte Zustand der Elektroden erreicht werden kann, dies jedoch auf Kosten der Intensität und der Effektivität geht.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass für die Herstellung von Peroxo-dischwefelsäure auch nicht, beziehungsweise lediglich teilweise, vorpolarisierte Diamantelektroden eine ausreichende Stabilität aufweisen.

Werden nicht, beziehungsweise teilweise, vorpolarisierte Diamantelektroden verwendet, muss die Spannung in einem Bereich gehalten werden, in dem keine vollständige Vorpolarisation erfolgt. Die Verfahren wird also stets in dem Potentialbereich unterhalb derjenigen Spannung betrieben, bei der sich Sauerstoff entwickeln kann, das heißt, Polarisation auftritt. Um gleichwohl möglichst hohe Effektivitätsgrade zu erhalten, sollte die Spannung jedoch möglichst dicht unterhalb dieses Potentialbereichs gehalten werden.

Eine nähere Untersuchung dieses Effektes ergab, dass sich die Effektivität der Elektrode steigern lässt, wenn man sie vor der eigentlichen Inbetriebnahme gezielt mit einer Ladung von circa 0,1 C/cm² Elektrodenoberfläche zur teilweisen Oxidation beaufschlagt.

"Teilweise Oxidation" bedeutet im Sinne der Erfindung, dass die Oxidation bei einer niedrigeren Oxidationsstufe als der, die sich bei der vollständigen Vorpolarisation einstellt, gestoppt wird. Es wird angenommen, dass sich hierbei an der Elektrodenoberfläche Hydroxylgruppen bilden.

Die Effektivität steigt bis ungefähr zu dieser Ladung an, um bei weiterer Ladungszufuhr deutlich wieder abzunehmen und schließlich unter den ursprünglichen Wert wie vorbeschrieben abzufallen.

In Fig. 3 ist dieses unerwartete Verhalten von Diamantelektroden anhand eines Cyclovoltagramms dargestellt. Nach rechts ist das Potential gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode (SHE) in Volt aufgetragen, nach oben die Stromdichte in A/cm². Die bei der Aufnahme dieses Cyclovoltagramms herrschende Temperatur betrug 25°C, die Gegenelektrode bestand aus Platin und als Elektrolyt wurde 1 n

H₂SO₄ eingesetzt. Die Messgeschwindigkeit betrug 200 mV/s.

Das Cyclovoltogramm zeigt in der durchgezogenen Linie das Verhalten einer Diamantelektrode, nachdem sie vorpolarisiert worden ist. Hier hat es also eine oxidative Vorbehandlung gegeben, beispielsweise durch das Anlegen einer sehr hohen Spannung über einen längeren Zeitraum.

Die anderen unterschiedlich punktierten Linien zeigen das Verhalten der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Diamantelektrode ohne, beziehungsweise mit einer teilweisen Vorpolarisierung. Bereits beim ersten Zyklus zeigt sich im Bereich um etwa 2,2 V ein kleines Maximum, beziehungsweise ein Wendepunkt bei etwa 2,35 V.

Dieses Maximum deutet auf eine elektrochemische Reaktion hin. Erst bei noch höherer Spannung tritt das erwartete Maximum an Stromdichte durch die zunehmende Sauerstoffentwicklung ein.

Lässt man die gleiche Elektrode jetzt einen weiteren Zyklus durchlaufen, so wird das Maximum bei etwa 2,2 V schon sehr deutlich und das anschließende Minimum bei 2,4 V ist klar erkennbar. Dieser Trend setzt sich mit weiteren Zyklen fort. Er wird am stärksten im 6. Zyklus, wobei sich das Maximum hier zu etwa 2,4 V hinverschoben hat und auch das anschließende Minimum jetzt bei einem höheren Spannungswert von etwa 2,65 V eintritt.

Bei noch weiteren Zyklen nimmt die Größe des Maximums dann wieder deutlich ab. Dargestellt ist noch die Kurve für den 10. Zyklus. Das Maximum verschiebt sich weiter zu höheren Spannungswerten, nimmt aber in seiner Höhe ab. Auch das anschließende Minimum verschiebt sich zu höheren Spannungswerten. Diese Tendenz setzt sich bei weiteren, hier in der Figur nicht mehr dargestellten Zyklen fort.

Die nicht reversible, elektrochemische Reaktion nimmt also mit jedem Zyklus zunächst an Intensität zu, um dann wieder abzunehmen. Letztlich ist die durchgezogene schwarze Linie zugleich eine tendenzielle Entwicklung, die auch bei weiteren Zyklen dann als Grenzwert angestrebt wird.

Es ist wiederum deutlich zu erkennen, dass die elektrochemische Reaktion nach der Vorpolarisation nur noch mit geringer Intensität abläuft. Bei dieser Reaktion handelt es sich um die Bildung von sehr reaktiven Sauerstoffverbindungen.

Diese Reaktion findet auch an anderen Elektrodenmaterialien statt, allerdings nur unter gleichzeitiger Bildung von Sauerstoff und somit mit deutlich niedrigerer Effizienz.

In der Praxis wird man das Potential den Elektroden nicht in Form eines oder mehrerer Zyklen zuführen, da dieses sehr aufwendig ist.

Mit Hilfe dieser Zyklen kann man jedoch für einen bestimmten Elektrodentyp sehr präzise ermitteln, bei welcher zugeführten Ladung sie am effektivsten arbeitet, dass heißt, ab welcher Ladung die Effektivität wieder abnimmt.

Genau betrachtet, handelt es sich hier um die Ladung pro Flächeneinheit der Elektrodenoberfläche. Bei unterschiedlichen Elektrodentypen variiert jedoch die optimale Ladungsmenge pro Flächeneinheit. Dies liegt daran, dass die Oberflächenstruktur, also beispielsweise die Kristallorientierung oder auch die Form der Elektrode diesen maximalen Bereich beeinflussen.

Ist jedoch für einen bestimmten Elektrodentyp durch Durchlaufen mehrerer Zyklen dieser Ladungsgehalt experimentell bestimmt, kann bei weiteren Elektroden des gleichen Typs die Ladung gezielt zugeführt werden, also nicht in mehreren Zyklen, sondern durch entsprechende zeitliche Beaufschlagung einer jeden Elektrode eben mit dieser Ladung.

Experimentell hat sich herausgestellt, dass der optimale Bereich bei ungefähr 0,01 bis 1, insbesondere bei ca. 0,1, Coulomb pro Quadratzentimeter (C/cm^2) liegt.

Der Hintergrund dieses unerwarteten und bisher in Veröffentlichungen noch nicht berichteten Effekts liegt vermutlich darin, dass diese Ladungszufuhr die Bildung von OH-Gruppen auf der Kristalloberfläche fördert, die anschließend die Effektivität der Elektrode steigern. Wird mehr Ladung als zur maximalen Effektivität zugeführt, beginnen diese OH-Gruppen möglicherweise miteinander zu reagieren und dadurch die Effektivität wieder nach Erreichen des Maximums herabzusetzen.

Aus dieser Untersuchung wird deutlich, dass durch Verzicht auf die übliche, dass heißt vollständige Vorpolarisation die Erzeugung reaktiver Sauerstoffkomponenten wie Peroxo-dischwefelsäure an derartigen Diamantelektroden vorteilhaft beeinflusst werden kann.

Nachstehend wird das vorliegende Verfahren anhand eines Beispiels veranschaulicht.

1. Herstellung einer Elektrode mit einer bordotierten Diamantschicht

Eine bordotierte Diamantschicht wurde mittels HF-CVD (Hot Filament Chemical Vapour Deposition) Technik auf einkristallinen p-Si (100) Wafern ($0,1 \Omega cm$, vertrieben unter der Bezeichnung Siltronic) hergestellt.

Die Temperatur der Filamente lag in einem Bereich von $2440^\circ C$ bis $2560^\circ C$, das Substrat wurde bei $830^\circ C$ gehalten. Als Reaktivgas wurde Methan in einem Überschuss von Wasserstoff (1% Methan in H_2) eingesetzt. Zur Dotierung wurde Trimethylboran in einer Konzentration von 3 ppm verwendet. Das Gasgemisch wurde der Reaktionskammer mit einer Fließgeschwindigkeit von $5 dm^3/min$ zugeführt, wobei sich eine Wachstumsrate von $0,24 \mu m/h$ für die Diamantschicht ergab. Die erhaltene Diamantschicht hatte eine Dicke von etwa $1 \mu m$. Es wurden säulenförmige, statistisch texturierte polykristalline Schichten erhalten.

2. Herstellung von Peroxo-dischwefelsäure

Unter Verwendung von gemäß Beispiel 1 erhaltenen Elektroden wurde Peroxo-dischwefelsäure hergestellt. Die Herstellung erfolgte in einer einzelligen elektrolytischen Durchflusszelle A (Fig. 4) mit H_2SO_4 als Elektrolyten 7 mit einem Elektrolyteinlass 8 und einem -abfluss 9 sowie elektrischen Anschlüssen 10, 11. Die Diamantelektrode war die Anode 5 und Zirkonium die Kathode 6. Beide Elektroden waren rund mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Fläche von jeweils $50 cm^2$. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 10 mm. Für den Elektrolyten 7 wurde ein thermoregulierter Glasvorratsbehälter von $500 cm^3$ verwendet und mit Hilfe einer Pumpe durch die Zelle A zirkuliert.

Die Elektrolyse wurde unter galvanostatischen Bedingungen und einer Elektrolyttemperatur von $25^\circ C$ durchgeführt. Während der Elektrolyse wurde die Konzentration der Peroxo-dischwefelsäure mittels jodometrischer Titration bestimmt und in Abhängigkeit von der eingesetzten spezifischen elektrischen Ladung (Ah/dm^3) aufgezeichnet (Fig. 5). Die Bildung von Peroxo-dischwefelsäure wurde mittels des spezifischen $Ni(OH)_2$ -Tests in Gegenwart von Silbernitrat zur Vermeidung von Störreaktionen mit anderen Oxidationsmitteln wie H_2O_2 bestätigt.

Zur Vermeidung der elektrochemischen Reduktion von Peroxo-dischwefelsäure an der Kathode und deren Hydrolyse zur Peroxomonoschwefelsäure erfolgte die Elektrolyse bei einem niedrigen Schwefelsäureumsatz ($< 5\%$) und bei kurzen Elektrolysezeiten ($< 1 h$).

Das Ergebnis ist in Fig. 5 gezeigt:

- (a) Schwefelsäurekonzentration: $1,0 \text{ Mol/L}$, Stromdichte $i = 30 \text{ mA/cm}$
- (b) Schwefelsäurekonzentration $7,5 \text{ Mol/L}$, Stromdichte $i = 30 \text{ mA/cm}^2$
- (c) Schwefelsäurekonzentration $7,5 \text{ Mol/L}$, Stromdichte $i = 200 \text{ mA/cm}^2$
- (d) theoretische Schwefelsäurekonzentration bei einer Effektivität von 100%; Temperatur jeweils $25^\circ C$.

Der theoretische Wert gemäß (d) wurde anhand des faradayschen Gesetzes und einem Normalpotential $E^\circ = 2,01 \text{ V}$ für $SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$ berechnet.

Bezugszeichenliste

- 1 Kern
- 2 Hülle
- 3 Diamantschicht
- 4 Zwischenschicht (Interface)
- A Elektrolysezelle
- 5 Anode
- 6 Kathode
- 7 Elektrolyt
- 8 Elektrolyteinlass
- 9 Elektrolytabfluss
- 10, 11 elektrische Anschlüsse

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Peroxo-dischwefelsäure und Peroxodisulfaten durch elektrochemische Oxidation von Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, dass als Anode (5) eine Elektrode mit einer dotierten Diamantschicht (3) verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelsäurekonzentration des Elektrolyten (7) in einem Bereich von $0,1 \text{ Mol}$ bis $7,5 \text{ Mol}$ liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse bei einer Stromdichte in einem Bereich von 10 mA/cm^2 bis 5000 mA/cm^2 , vorzugsweise 100 mA/cm^2 bis 1000 mA/cm^2 , durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolysezelle eine monopolare Zelle verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolysezelle bipolare Zellen verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrodenraum der Zellen unterteilt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrodenraum der Zellen durch eine ionenselektive Membran unterteilt ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenform ausgewählt ist unter einer Platten-, Streckmetall-, Gitter-, Netzelektrode oder dreidimensionalen Elektrode.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Plattenelektrode eine gesinterte poröse oder eine gesinterte dichte Plattenelektrode verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode (5)

eine großflächige Schicht aus dotiertem Diamant (3) auf einem Grundkörper (1, 2) aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper (1, 2) unterhalb der Schicht aus Diamant (3) ein Material (2) aufweist, das ausgewählt ist unter einem selbst-passivierenden Metall, insbesondere Titan, Niob, Tantal, Zirkon oder einer Legierung mit mindestens einem dieser Metalle, Silicium, Siliciumkarbid, siliciumfiltriertes Siliciumkarbid (SiSiC) und einer siliciumbasierten Keramik. 10

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Grundkörper (1, 2) und der Schicht aus Diamant (3) eine karburierte Zwischenschicht (4), insbesondere eine Metallkarbidschicht oder eine Carbonitridschicht, 15 vorgesehen ist.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus Diamant (3) mit einem Element ausgewählt unter Bor, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel dotiert ist. 20

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus Diamant (3) mit Bor dotiert ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Borgehalt in der Schicht aus Diamant (3) in einem Bereich von 10 ppm bis 10000 ppm liegt. 25

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Stickstoffgehalt in der Schicht aus Diamant (3) in einem Bereich von 5 bis 100 ppm liegt. 30

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode mit einer dotierten Diamantschicht (3) keiner vollständigen Vorpolarisation unterzogen worden ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode vor der Elektrolyse mit einer Ladung von $0,01 \text{ C/cm}^2$ bis 1 C/cm^2 Elektrodenoberfläche vor der Erstinbetriebnahme, insbesondere mit einer Ladung von $0,05 \text{ C/cm}^2$ bis $0,2 \text{ C/cm}^2$, beaufschlagt worden ist. 40

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse unterhalb des Potentialbereichs erfolgt, bei dem eine größere Sauerstoffentwicklung an der Elektrode auftritt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung an der Elektrode während des Betriebs gerade in den Potentialbereich liegt, bei dem eine Sauerstoffentwicklung beginnt. 45

21. Verwendung einer Elektrode, die mit einer dotierten Diamantschicht (3) versehen ist, zur elektrochemischen Herstellung von Peroxo-dischwefelsäure und Peroxodisulfaten. 50

22. Zelle zur Herstellung von Peroxo-dischwefelsäure und Peroxodisulfaten, mit einem Gehäuse, in dem eine Elektrode nach einem der vorstehenden Ansprüche und eine Gegenelektrode angeordnet sind, wobei der Elektrodenraum gegebenenfalls unterteilt ist. 55

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

60

65

Fig.1

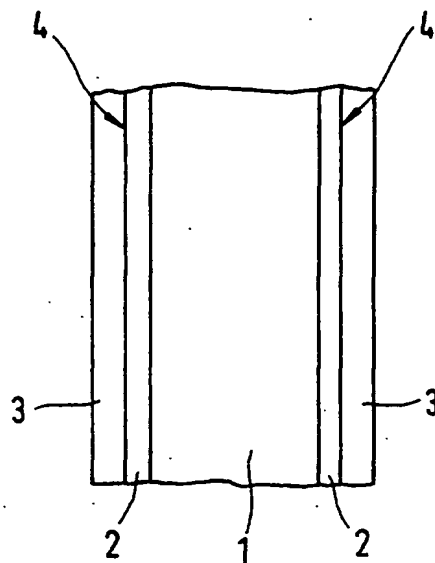


Fig.2

